

溶鉄中のスピネル($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)非金属介在物の生成条件に関する熱力学的研究

著者	伊東 裕恭
号	1656
発行年	1995
URL	http://hdl.handle.net/10097/10463

氏 名	伊 東 裕 恭
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学 位 授 与 年 月 日	平 成 8 年 2 月 14 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 52 年 3 月 東北大学工学部金属材料工学科 卒業
学 位 論 文 題 目	溶鉄中のスピネル ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) 非金属介在物の生成条件に関する熱力学的研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 日野 光元 東北大学教授 井口 泰孝 東北大学教授 水渡 英昭

論 文 内 容 要 旨

スピネル ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) 鋼中非金属介在物は従来あまり見られなかった介在物であるが、最近高純度鋼、特に酸素濃度 10mass ppm 以下の低酸素鋼の溶製時に、この介在物が生成することが大きな問題となっている。スピネル ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) は融点 (2,378K) が高く、鋼中で球状に存在するC型介在物として生成するため、高級線材、バネ材、特に軸受材の溶製では製品の強度低下などで特に大きな問題となる。それにもかかわらず、この介在物の成因や生成経路などは、現在でもまったく不明であるといつてよい。そのため、この介在物の生成を回避する製造現場での対策として、溶鋼中の酸素量を増やしたり、特殊な複合脱酸をするなどの消極的な、あるいは経済的に不利な手段をとっているのが現状である。

しかしながらスピネル ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) 介在物に関してこれまで行われている研究は、溶鋼のCaによる介在物形態制御においてカルシウムアルミネートの生成と関連しての研究のほか、直接的には松野らの高炭素アルミキルド鋼での研究あるいは Samuelsson らのNi合金での研究がある程度で、その生成条件を明らかにしている研究は数少ない。

本研究では、スピネル ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) 鋼中非金属介在物の生成条件を熱力学的に明らかにし、その生成を積極的に回避する方法を検討するとともに生成する介在物の形態制御のために必要な熱力学情報を提供することを目的とする。

本論文は全6章より成る。その構成および内容について説明する。

第1章では緒論として、スピネル ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) 鋼中非金属介在物と、それに関連する研究の現状を示し、本研究に必要とされる実験項目を明示した。

スピネル ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) 介在物は、 MgO 系耐火材と溶鋼中に存在する脱酸元素であるAlとの反応により生成するものと考えられるため、本研究ではこの介在物をAl-Mg-O系複合脱酸生成物としてとりあげることにした。ところが、この平衡反応の基礎反応であるMg脱酸平衡反応、およびAl脱酸平衡反応の熱力学的諸数値を検討した結果、現状では信頼できる諸数値が提出されているとは言えない状況であった。そのためスピネル ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) 鋼中非金属介在物の生成を解明するに先立ちこれらの脱酸平衡に関する熱力学的諸数値を明らかにする必要がある。そこでまず第2章においてMg脱酸平衡に関する熱力学諸数値を実験により求めることにした。

第2章ではMgOるつぽを用いて、溶鉄中に脱酸剤としてMgを直接投入することにより、Mg脱酸に関する実験を

行い、従来の研究では明確にされていなかった Mg 脱酸平衡の熱力学的諸数値をその温度依存性を含めて明らかにした。なお、この際、相互作用助係数は Lupis らがその重要性を指摘したクロスプロダクト項を含む二次の相互作用助係数の導入を図ることで実験値を説明した。なおこの考え方は本論文での基本的な方針となっている。本研究で採用した熱力学諸数値導出の方法について Mg 脱酸平衡を例にとって以下に説明する。



$$K_{\text{Mg}} = a_{\text{Mg}} \cdot a_{\text{O}} / a_{\text{MgO}} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \log K_{\text{Mg}} = & \log K'_{\text{Mg}} + e^{\text{Mg}} [\% \text{Mg}] + e^{\text{O}} [\% \text{O}] + e^{\text{MgO}} [\% \text{Mg}] + e^{\text{O}} [\% \text{O}] \\ & + r^{\text{Mg}} [\% \text{Mg}]^2 + r^{\text{O}} [\% \text{O}]^2 + (r^{\text{MgO}} + r^{\text{MgO}}) [\% \text{Mg}] [\% \text{O}] \end{aligned} \quad (3)$$

(1)式の平衡反応は(2)式のように平衡定数と活量の関係で示すことができる。そして $a_{\text{MgO}} = 1$ として(2)式を相互作用助係数と濃度の積として(3)式のように表わした。従来の平衡に関する熱力学諸数値は一次の相互作用助係数までしか考慮されない場合が多かったが、Mg のような強脱酸元素については二次の相互作用助係数を導入しなくては実験値を説明することが不可能であると判断した。

(3)式を Lupis の関係式を用いて整理し、さらに二次の自己相互作用助係数を無視して最終的に(4)式を導き脱酸の基本式とした。

$$\begin{aligned} \log K_{\text{Mg}} = & \log K'_{\text{Mg}} + e^{\text{Mg}} ([\% \text{Mg}] + 1.52 [\% \text{O}] - 0.0252 [\% \text{Mg}] [\% \text{O}]) + e^{\text{O}} [\% \text{O}] \\ & + r^{\text{Mg}} ([\% \text{Mg}]^2 + 3.04 [\% \text{Mg}] [\% \text{O}]) + r^{\text{O}} ([\% \text{O}]^2 + 1.32 [\% \text{Mg}] [\% \text{O}]) \end{aligned} \quad (4)$$

まず平衡定数と一次の相互作用助係数の決定には(4)式のうち、二次の係数に関わる項を除外して決定した。なおこの際決定に用いるデータは $[\% \text{Mg}] / [\% \text{O}]$ 比が 1 に近い値を採用すべきであると判断した。また二次の相互作用助係数 r^{Mg} および r^{O} は互いに独立変数として決定した。これによって広範囲の実験値が説明できた。

実験は 1873K を中心として行ったが、スピネル ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) 生成の解明に必要と思われる 2023K までの比較的広範囲の温度で実験を行い、温度依存性について検討を行った。

また、本研究ではスピネル ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) 生成を明らかにするために、Al-Mg-O 系複合脱酸を達成する手段として MgO るつばによる溶鉄の Al 脱酸を行ったが、実際に鉄中に溶解する Mg 量は最大限でも 5 mass ppm 程度であり、本研究における実験精度を確保するためには不十分であった。そこで音谷、出川らの実験結果をもとに鉄中に溶解する Mg の濃度範囲を拡大することを目的とし、MgO 耐火材として MgO ばかりでなくドロマイト ($\text{MgO} + \text{CaO}$) るつばを使用する実験も行った。この場合も Al-Mg-O 複合脱酸と同様の考え方より Al-Mg-Ca-O 複合脱酸としてデータ処理を行うが、熱力学的考察において必要な Ca 脱酸平衡反応に関する熱力学諸数値を見ると、前述の Mg、Al 脱酸平衡と同様、現状では信頼に足る熱力学的諸数値が提出されていなかった。そこで第 3 章において実験により Ca 脱酸平衡反応に関する熱力学諸数値を第 2 章と同様の方法によって求めることにした。

第 4 章では Al 脱酸平衡の熱力学諸数値の検討を行った。Al 脱酸平衡に関しては学振の推奨値が提唱されていたが、その値を用いた平衡濃度曲線はその導出の基礎データとなっていた Rohde の実験値と良い一致を示していなかった。しかし Al 脱酸平衡の実験は Mg および Ca 脱酸平衡実験と比較して数多く行われており、それらの実験値を検討することによって脱酸平衡に関する熱力学諸数値が得られると判断した。Mg および Ca 脱酸平衡に関する諸数値導出において採用した方法を Al にも適用して得た熱力学諸数値は、実験値を合理的に説明することができた。

第 5 章で以上の基礎脱酸平衡反応の熱力学的諸数値を用いて、スピネル ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) 生成反応の検討を行った。これまでの研究では松野らのように、活量基準で相境界を示したものがあつたが、これまでの活量値の報告は信頼性に

乏しく、また実際に工業的に利用するには濃度基準によってそれを示す必要がある。

実験に使用したるつばはMgO, CaO+MgO, Al₂O₃, MgO・Al₂O₃であり脱酸剤としてAlあるいはMgを使用してAl-Mg-(Ca)-Oの複合脱酸を達成した。なおここでドロマイト (CaO+MgO) るつばを用いたAl脱酸平衡実験では鉄中に溶解するMg濃度は約50mass ppmに達し、MgOるつば単独でのAl脱酸と比較して10倍のMg溶解量が確保でき、所期の目的を達成することができた。またこの実験の過程でドロマイトるつば中のCaO比率が10mass %を越えた場合には、溶鉄と耐火物界面に生成する平衡酸化物組成としてスピネルが生成しなくなる事実が明らかとなった。

平衡酸化物の安定生成領域を脱酸剤としてのAl量とそれに対応する耐火物からの溶解 [mass ppm Mg] をグラフの両軸に取り、MgO-MgO・Al₂O₃-Al₂O₃相境界、あるいはCaを含む系ではMgO-MgO・Al₂O₃-CaO・2Al₂O₃相境界を示すために、新たな相互作用助係数としてAl-Mg-Ca-Oが相互に関与するクロスプロダクト項 $r^{(MgAl)}$, $r^{(CaAl)}$ および $r^{(CaMg)}$ を考慮した。さらに相境界を計算するために必要な成分活量については本研究で使用するに足る信頼すべき値が提出されていないため、MgO-Al₂O₃系状態図中で各酸化物が理想固溶体であると仮定して推定した値を用いた。

相境界の計算に用いた平衡式は(5)-(7)式である。



これらの平衡式に本研究で得た脱酸平衡に関する熱力学諸数値を代入し各酸化物の安定領域を明らかにした。しかしこれらの相境界線で区分される平衡酸化物はいずれも鋼にとって有害な酸化物である。工業的に活用できる介在物形態制御のためにはCaO-Al₂O₃-MgO系状態図における液相線を本図中に示す必要があった。

CaO-Al₂O₃-MgO系酸化物の液相領域については橋本らの研究があり、その成分活量については江原らが正則溶体を仮定して実験値を整理し、スラグ組成と成分活量の関係式を示した。またKorらはMgO・Al₂O₃と平衡するスラグ組成における成分活量を提出した。本研究ではこれらの成分活量を検討した結果、MgO・Al₂O₃を理想固溶体を仮定した値、および江原らの a_{CaO} , a_{MgO} を用いて計算して求めた。

本研究において計算した相境界線と液相線におけるMgO-MgO・Al₂O₃-CaO・2Al₂O₃相境界はほぼ一致し、本研究で得た熱力学諸数値をCaO-Al₂O₃-MgO系スラグを正則溶体であるとして整理して提出した江原らの成分活量との整合性がとれたと考えられる。

またCa濃度が上昇すると液相領域が拡大し、介在物の形態を好ましい液相にしてしまう制御が容易となることが明らかとなった。さらに溶鉄温度が上昇するにつれてスピネルが生成しにくくなることも明らかとなり、実操業においてMgO・Al₂O₃介在物生成を回避する対症療法が正しいことが裏打ちされる結果となった。

以上の研究の結果、スピネルをはじめとする溶鉄中の介在物の安定生成領域および酸化物の液相領域を示すことができ、工業的にも意味のある熱力学的情報を提供できた。

第6章は以上の研究内容を総括している。

審査結果の要旨

スピネル ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) 鋼中非金属介在物は従来あまり見られなかった介在物であるが、最近高純度鋼、特に酸素濃度が10mass ppm以下の低酸素鋼の溶製時に、この生成が大きな問題となっている。しかしその成因や生成経路などは未だ不明である。本研究は、このスピネル介在物の生成をAl-Mg-O系の複合脱酸の問題として取り上げ、その生成機構、生成条件、および温度範囲を熱力学的に明らかにし、その生成を積極的に回避する方法を検討すると共に、スピネル介在物形態制御のために必要な熱力学的数値を提供した論文で、全編6章より構成されている。

第1章は緒論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第2章では、MgOるつぽを用いて、溶鉄中に脱酸剤としてMgを直接投入することにより、Mg脱酸に関する実験を製鋼温度域で行い、従来の研究では必ずしも明確にされていなかったMg脱酸平衡の熱力学的諸数値をその温度依存性を含めて明らかにした。なおこの際、相互作用助係数はLupisらとその重要性を指摘したクロスプロダクト項を含む二次の相互作用助係数の導入を図ることで実験値を説明した。

第3章では、CaOるつぽを用いて、溶鉄中に脱酸剤としてCaを直接投入することにより、Ca脱酸に関する実験を製鋼温度域で行い、従来の研究では必ずしも明確でなかったCa脱酸平衡反応に関する熱力学諸数値を第2章と同様の方法により求めた。

第4章では、従来報告されている溶鉄のAl脱酸平衡の評価を行った。本系でもクロスプロダクト項を含む二次の相互作用助係数の導入を図ることで、本系の日本学術振興会による熱力学推奨値の基礎となったRohdeの実験値を定量的に説明した。

第5章では、MgO、MgO+CaO、 Al_2O_3 、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ るつぽを用いて、AlあるいはMg脱酸をし、Al-Mg-(Ca)-Oの複合脱酸を製鋼温度域で行った。これらの実験値を基にして、Al-Mg-Ca-Oが相互に関連するクロスプロダクト項 $r^{\text{Mg,Al}}$ 、 $r^{\text{Ca,Al}}$ 及び $r^{\text{Ca,Mg}}$ を求めた。以上の基礎脱酸平衡反応の熱力学的諸数値を用いて、スピネル ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) 鋼中非金属介在物生成反応の検討を行った。すなわち脱酸剤としてのAl濃度と、それに対応する耐火物から溶解するMg濃度をグラフの両軸にとり、平衡酸化物の安定生成領域をMgO-MgO \cdot Al $_2$ O $_3$ -Al $_2$ O $_3$ 相境界、Caを含む系ではMgO-MgO \cdot Al $_2$ O $_3$ -CaO \cdot 2Al $_2$ O $_3$ 相境界を各系の液相線と同時に示した。その結果、Ca濃度が上昇すると液相領域が拡大し、介在物の形態を好ましい液相に制御することが容易となるを明らかにした。更に溶鉄温度を上昇するにつれてスピネルが生成し難くなることも明らかにした。

第6章は総括である。

以上要するに、本論文は、実操業においてスピネル介在物生成を回避する方法を定量的に明らかにしたものであり、金属工業の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。